УДК 541.16:182

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ С ГАЗООБРАЗНОЙ ВОДОЙ

И.Ю. Мутас, А.П. Ильин

Томский политехнический университет
E-mail: mutas@mail.ru

Исследовано окисление газообразной водой нанопорошков алюминия различной дисперсности, полученных методом электрического взрыва проволоки. Показано, что нанопорошки алюминия подвергаются высоким степеням превращения. Окисление нанопорошков водой характеризуется наличием индукционного периода. Скорость взаимодействия нанопорошков с газообразной водой возрастает с увеличением их удельной площади поверхности. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования поведения нанопорошков алюминия при их хранении, транспортировке и переработке, для получения водорода по реакции с водой и для других реакций окислительно-восстановительного типа.

Введение

Нанопорошки металлов и наноматериалы в современном материаловедении занимают особое место благодаря своим необычным, а иногда уникальным свойствам. При уменьшении размеров частиц до нанометровых резко меняются фундаментальные свойства вещества: электронные, магнитные, оптические, тепловые, механические и другие. Это связано с увеличением доли атомов на поверхности по сравнению с их общим количеством в индивидуальной частице. Известно, что нанопорошки спекаются при более низких температурах, чем грубодисперсные, и в ряде случаев позволяют получать уникальные изделия – например, прозрачную керамику. Нанопорошки металлов также находят применение в катализе, порошковой металлургии, электронике, оптоэлектронике, фармакологии, косметике и медицине [1].

Нанопорошки металлов химически активны и при взаимодействии с другими веществами теряют свои уникальные свойства. В этой связи существуют трудности при их хранении и транспортировке, в некоторых случаях возникает проблема пирофорности. Поэтому актуально прогнозирование поведения нанопорошков металлов при их хранении и переработке. Газообразная вода (протоны) является основным реагентом, который сокращает содержание металлов в нанопорошках. Важной научной задачей является изучение кинетики превращения нанопорошков и состава продуктов их взаимодействия с газообразной водой.

Процессы окисления нанопорошков алюминия, полученных методом электрического взрыва, изучены недостаточно, чтобы прогнозировать их состояние. Имеется ряд работ, в которых взаимодействие с водой рассмотрено на качественном уровне. В работах [2, 3] представлены результаты исследования кинетических закономерностей окисления нанопорошков алюминия жидкой водой в интервале T=40...100 °С. Установлено, что электровзрывной нанопорошок алюминия, содержащий 92,6 % металлического алюминия, способен активно окисляться водой с образованием оксидно-гидроксидных фаз и выделением водорода уже при комнатной температуре. Выше 75 °С процесс окисления протекает в виде вырожденного теплового взрыва. Определены также макрокинетические параметры процесса окисления ультрадисперсного алюминия. В работе [4] исследованы кинетические закономерности окисления нанопорошков алюминия и процессы их самовоспламенения на воздухе. Установлено, что процесс окисления нанопорошка алюминия проходит в две стадии [5]. Температура начала окисления алюминия составляет 350...550 °С, которая определяется температурой деструкции оксидно-гидроксидных оболочек на частицах порошка. Температура воспламенения алюминия в воздухе 550...750 °С. Показано, что эта температура зависит от теплофизических свойств металла, порошка и устойчивости оксидно-гидроксидного слоя на его поверхности.

Экспериментальная часть

Целью данной работы является изучение процесса взаимодействия паров воды с электровзрывными нанопорошками алюминия в зависимости от их дисперсности. Были использованы нанопорошки алюминия, полученные с помощью электрического взрыва проволоки (ЭВП) в среде аргона (203 кПа). Одним из достоинств электровзрывной технологии является ее возможность управления характеристиками нанопорошков с помощью электрических параметров [6]. Температура при взрыве достигает 10^4 K, скорость разлета продуктов взрыва 1...2 км/с и средняя скорость их охлаждения 10^8 K/с [7]. Для исследования была приготовлена серия образцов нанопорошков алюминия различной дисперсности. Последнюю повышали путем увеличения подаваемого на проводник напряжения от 18 до 30 кВ (разрядное напряжение U). Для получения нанопорошков использовали алюминиевую проволоку диаметром 0,30 мм. Содержание металлических примесей в проволоке не превышало 0,5 % мас.

Характеристики исходных нанопорошков алюминия различной дисперсности представлены в табл. 1. Площадь удельной поверхности ($S_{уд.}$) исследуемых образцов определяли по методу БЭТ (низкотемпературной адсорбции азота). Используя значение величины $S_{уд.}$, рассчитывали значение среднеповерхностного диаметра $d_{ср.}$ частиц порош-

ка [8]. Содержание алюминия определяли волюмометрическим способом – по объему водорода, выделившегося после взаимодействия металла с водой в щелочной среде.

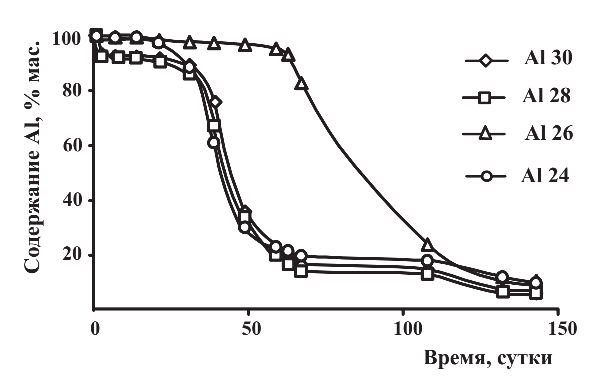
Для определения устойчивости нанопорошков к газообразной воде использовалась следующая методика. Точные массы образцов нанопорошков алюминия помещались в бюксы тонким слоем, чтобы исключить влияние диффузионных процессов через слой порошка. Бюксы ставили на решетку в стеклянную емкость с крышкой, в которую была налита дистиллированная вода в количестве, достаточном для полного окисления алюминия. В этой емкости (эксикаторе) при закрытой крышке обеспечивалась 100 % влажность при постоянной температуре (20 °С). Периодически проводилось взвешивание бюксов с исследуемыми нанопорошками на аналитических весах с точностью до пятого знака. С ростом массы образцов за счет взаимодействия алюминия с парами воды проводился расчет количества прореагировавшего алюминия, и путем вычитания из содержания алюминия в исходном состоянии количества прореагировавшего определяли содержание оставшегося алюминия. Для сравнения активности при окислении нанопорошки алюминия тестировали по четырем параметрам [9], исходя из дериватографического анализа. Навески нанопорошков алюминия массой 50 мг нагревали на воздухе до 900 °С. Исследования проводили в условиях линейного нагрева со скоростью 10 град/мин на дериватографе Q-1500*D*.

Результаты и их обсуждение

Из данных табл. 1 следует, что с увеличением напряжения, подаваемого на проводник, наблюдается рост удельной площади поверхности примерно с 7 до 11 м^2/г. С ростом дисперсности образцов в них снижается содержание металла с 91 до 88 % мас. На рис. 1 представлены зависимости содержания остаточного алюминия от времени взаимодействия с газообразной водой. Взаимодействие нанопорошков алюминия с водой характеризуется наличием индукционного периода ($\tau_{инд}$). Образцы Al 18, Al 20, Al 22 имеют продолжительный и приблизительно одинаковый $\tau_{инд}$ (до 70 сут.), образцы Al 24, Al 28, Al 30 характеризуются небольшим $\tau_{инд}$ (20 сут.). Образец Al 26 имеет $\tau_{инд}$ (40 сут.) меньше, чем Al 22, но больше, чем Al 24. Длительность индукционного периода определяется свойствами поверхности, которые связаны с условиями получения и пассивации. Известно, что, если пассивацию проводить медленно, то образуется устойчивая оксидно-гидроксидная оболочка. Вследствие изменения структуры при быстрой пассивации оксидно-гидроксидная оболочка становится проницаемой для протонов, и начинается интенсивное окисление. Эта стадия соответствует окислению наиболее мелких частиц, относящихся к первому максимуму (~0,1...0,2 мкм) на кривой распределения [10]. Как видно из рис. 1, после стадии интенсивного окисления наступает второй индукционный период, после которого, вероятно, происходит окисление более крупных частиц, соответствующих второму максимуму на кривой распределения.

Таблица 1. *Характеристики исходных нанопорошков алюминия*

Образец	$S_{уд}$, м^2/г	Содержание Al, % мас.	$d_{ср}$., мкм
Al18	7,7±0,25	91,0±0,7	0,29
Al20	6,7±0,2	90,0±0,6	0,33
Al22	8,8±0,25	90,9±0,8	0,25
Al24	9,3±0,3	88,5±0,9	0,24
Al26	9,9±0,9	88,1±1,1	0,22
Al28	9,9±0,3	87,9±0,3	0,22
Al30	10,8±0,3	88,0±1,4	0,21



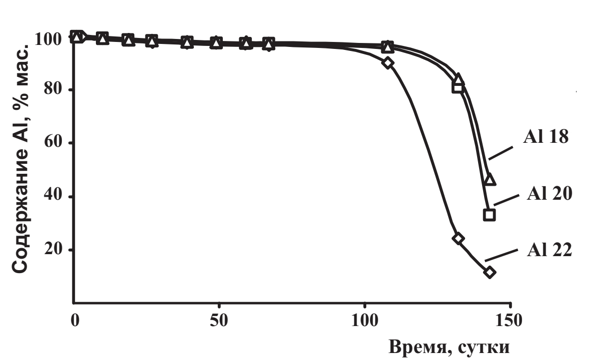


Рис. 1. *Содержание металлического алюминия в нанопорошках в зависимости от времени взаимодействия с газообразной водой*

Продолжительность индукционного периода уменьшается, за исключением образца Al 26, несмотря на увеличение его дисперсности по сравнению с предыдущими образцами нанопорошков. Из анализа данных рис. 1 и табл. 1 также следует, что скорость взаимодействия нанопорошков алюминия с водой возрастает с увеличением разрядного напряжения и $S_{уд.}$. По линейному участку кинетических кривых были рассчитаны максимальные скорости окисления порошков $V_{мах}$ (табл. 2). Наибольшую скорость окисления имел образец Al 18, наименьшую – образец Al 26.

На рис. 2 представлена зависимость степени превращения алюминия за одинаковый промежуток времени в зависимости от разрядного напряжения (введенной в проводник электрической энергии). Из рис. 2 видно, что образцы Al 24, 28, 30 начинают заметно окисляться по истечении 30 сут., в отличие от образцов Al 18, 20 и 26, которые начинают окисляться только на 143 сут., Al 26 – на 108 сут. На протяжении всего времени проведения эксперимента образцы Al 24, 28, 30 характеризуются приблизительно одинаковыми степенями превращения, составляющими за 30 сут. 10...12 % мас., за 60 сут. 77...78 % мас., за 143 сут. 94...94,5 % мас.

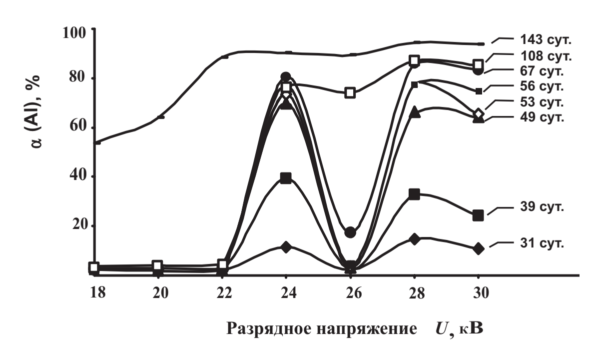


Рис. 2. *Зависимость степени превращения металлического алюминия в образцах нанопорошков от величины разрядного напряжения для различного времени взаимодействия с газообразной водой. Емкость конденсатора 2,4 мкФ*

Таблица 2. *Максимальные скорости окисления газообразной водой исследуемых образцов нанопорошков алюминия*

Образец	Al18	Al20	Al22	Al24	Al26	Al28	Al30
Максимальная скорость окисления, $\Delta\omega/\Delta t$ % мас./сутки	8,7	8,0	3,2	6,8	2,9	4,5	4,9

Для сравнения активности исследованных нанопорошков изучено их взаимодействии с компонентами атмосферы при нагревании. Из данных дифференциально-термического анализа (ДТА) определяли следующие параметры [9]: температуру начала окисления ($T_{но}$, °C), максимальную скорость окисления ($V_{ок}$, мг/с), степень превращения (степень окисленности) алюминия (α, %) при нагревании до 660 °C, приведенный условный тепловой эффект – отношение площади пика под кривой тепловыделения к приросту массы ($S/\Delta m$, отн. ед.).

Температуру начала окисления измеряли по кривой изменения массы ТГ по методу Пилояна [11]. Значения $T_{но}$ для всех образцов находятся ниже точки плавления алюминия (660 °C), примерно одинаковы и колеблются в пределах 530...550 °C. Степень окисленности алюминия до температуры плавления проходит через максимум для образцов Al 22 и Al 24, уменьшаясь при дальнейшем увеличении разрядного напряжения. Наименьшее значение степени окисленности имеет образец Al 26, возможно, это связано с наличием более устойчивой оксидно-гидроксидной оболочки. Наибольшая скорость окисления наблюдалась для образца Al 24, минимальную скорость окисления имели образцы Al 28 и Al 30. Параметр $S/\Delta m$ максимален для образца Al 28.

Таблица 3. *Параметры активности электровзрывных нанопорошков алюминия (по данным ДТА)*

Образец	$T_{но}$, °C	α, % (660 °C)	$V_{ок}$, мкг/с	$S/\Delta m$, отн. ед.
Al18	550	28,3	40	2,9
Al20	540	31,3	52	3,1
Al22	550	39,1	34	3,0
Al24	540	35,4	54	2,9
Al26	550	26,5	31	3,7
Al28	530	28,6	25	5,5
Al30	540	27,4	25	3,9

По совокупности параметров (температура начала окисления $T_{но}$= 540 °C, степень окисленности и др.) при взаимодействии с газообразной водой и с компонентами атмосферы при нагревании наиболее активным является образец Al 24. В то же время по отдельным параметрам активности образец Al 24 уступает другим образцам. Например, для него характерен минимальный по величине тепловой эффект (табл. 3). Процесс получения нанопрошков включает стадию ЭВП и газодинамического разлета продуктов, пассивирование нанопорошка путем медленного его окисления компонентами воздуха. Хранение в условно герметичной таре до экспериментов также влияет на свойства. Несомненно, что свойства нанопорошков, в первую очередь, определяются условиями ЭВП, но на состав и структуру нанопорошков алюминия, а, следовательно, на химическую активность оказывают влияние и другие факторы. Например, при изменении электрических параметров возможно накопление имеющихся в алюминии примесей в поверхностных и приповерхностных слоях наночастиц [2, 6]. Все это показывает, что процесс получения нанопорошков и их свойства зависят от большого числа факторов и носят неоднозначный характер (табл. 2, 3 и рис. 1, 2), в то время как их дисперсность плавно увеличивается (табл. 1).

Выводы

1. Температура начала окисления исследованных нанопорошков алюминия в воздухе имеет приблизительно одинаковое значение (540...550 °C) и практически не зависит от дисперсности образцов, условий их получения и пассивации, от состояния оксидно-гидроксидной оболочки на поверхности частиц.
2. Все изученные образцы нанопорошков алюминия подвергаются высоким степеням превращения (α = 88...94 %).
3. Установлено, что нет четкой зависимости продолжительности индукционного периода от дисперсности порошков при окислении их газообразной водой.

4. Образцы исследованных нанопорошков алюминия в зависимости от продолжительности индукционного периода можно разделить на две группы: первую – с высокой стабильностью ($\tau_{инд}$ >110 сут.) и вторую – с низкой стабильностью ($\tau_{инд}$ <40 сут.).

5. Параметры активности исследованных нанопорошков алюминия: температура начала окисления, степень окисленности и др. не связаны определенной зависимостью с дисперсностью образцов. Активность нанопорошков по отношению к газообразной воде также имеет неоднозначный характер в зависимости от их дисперсности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрунин В.Ф. Тенденции развития научно-технического направления "Ультрадисперсные (нано-) материалы и нанотехнологии" // Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем: Матер. VI Всерос. (Междунар.) конф. – Томск. – М.: МИФИ, 2002. – С. 19–23.
2. Ляшко А.П. Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1988. – 178 с.
3. Иванов В.Г., Сафронов М.Н., Гаврилюк О.В. Макрокинетика окисления ультрадисперсного алюминия водой в жидкой фазе // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 2. – С. 57–61.
4. Иванов В.Г., Гаврилюк О.В. Закономерности окисления и самовоспламенения на воздухе электровзрывных ультрадисперсных порошков металлов // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35. – № 6. – С. 53–60.
5. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 71–74.
6. Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2000. – 237 с.
7. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 289 с.
8. Буланов В.Я., Кватер Л.И. и др. Диагностика металлических порошков. – М.: Наука, 1983. – 278 с.
9. Ильин А.П., Громов А.А. Яблуновский Г.В. Об активности нанопорошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
10. Котов Ю.А., Яворовский Н.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработки металлов. – 1978. – № 4. – С. 24–28.
11. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 526 с.

УДК 532.6